

⑬ 日本国特許庁 (JP)  
⑭ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開  
昭56—155526

⑯ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 L 21/205  
31/00

識別記号

庁内整理番号  
7739—5 F  
6824—5 F

⑰ 公開 昭和56年(1981)12月1日

発明の数 2  
審査請求 有

(全 5 頁)

⑱ 被膜形成方法

東京都世田谷区北烏山7丁目21  
番21号

⑲ 特 願 昭55—59636

⑳ 出 願 人 山崎舜平

㉑ 出 願 昭55(1980)5月6日

東京都世田谷区北烏山7丁目21  
番21号

㉒ 発 明 者 山崎舜平

明 細 書

1. 発明の名称

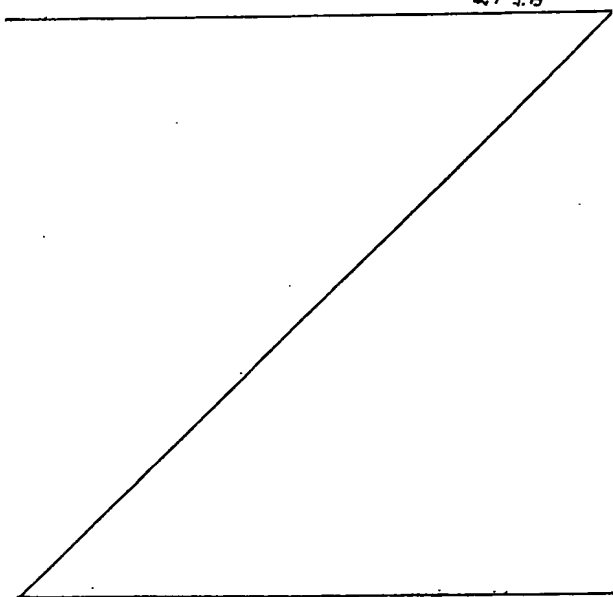
被膜形成方法

2. 特許請求の範囲

1. プラズマ化された水素を有する還元雰囲気にて基板表面を放置する工程と、前記表面上に金属または半導体を被着する工程とを有することを特徴とした被膜形成方法。
2. 特許請求の範囲第1項において、プラズマ化された水素にヘリウムまたはアルゴンの如き不活性ガスが混合されたことを特徴とする被膜形成方法。
3. 半導体上に電流を流しうる絶縁または半絶縁膜が形成された基板の前記膜表面をプラズマ化された水素を有する雰囲気中に放置した後前記表面上に電極用材料である金属または半導体を被着せしめることを特徴とする被膜形成方法。
4. 特許請求の範囲第3項において半導体の表面および裏面に形成された絶縁または半絶縁膜が形成された基板の前記表面および裏面をともにプラズマ化された水

素を有する雰囲気中に放置した後前記表面上および前記裏面上の膜上に互いに逆極性になる第1および第2の電極用材料である金属または半導体を被着せしめることを特徴とする被膜形成方法。

以下全頁



### 3.発明の詳細な説明

この発明はプラズマ化された水素を有する還元雰囲気にて基板の表面を放電することによりその表面に吸着した酸素、水またはOH基等の不純物を除去し清浄な表面を形成するクリーニング方法と、さらにその表面上に金属または半導体を被着することにより薄膜を形成する方法に関する。

この発明は還元雰囲気中に基板を放置しさらにその雰囲気を還元性にするることにより蒸着源からの金属または半導体特に酸化力の強い酸化性金属または半導体が雰囲気を飛ばし中その一部を還元することなく純粋の金属または半導体として基板表面に薄膜を形成させる方法に関する。

この発明はMIS（金属または半導体—絶縁または半絶縁—半導体）型構造を有する半導体装置特に光電変換装置においてMとIとの界面に不純物、吸着物の存在による界面単位が存在することを防止するために、被着する前の表面をクリーン（清浄）にすることと、さらにその上面に純粋の金属または半導体を密着せしめそれらの異種材料の界面特性を向上せしめることを目的としている。

さらに本発明は雰囲気を還元性にするることにより水素、

以下にその実施例を図面に従つて説明する。

#### 実施例1

第1図は本発明装置の概要を示す。膜製造装置のたて断面図である。

図面は4つの蒸着源を有し、下側に2ヶの開口をまた上側に2ヶの開口を示してある。蒸着源の数はその用途によつて決めればよい。

担台(1)上にベルジャ(4)があり、のぞき窓(8)(9)さらに窓の被膜がつくことを防止するようにガラスシヤへい(10)が設けられている。原料である基根(1)は試料台(2)に保持され台は毎分にて1~10回/分の回転を行なわしめている。蒸着源の金属または半導体は始めその上面が酸化物に一般になつているためまたは吸着汚物を除去するため、予備クリーニングを行なう際にはシッター(11)により蒸着物が基板の表面または裏面に到達しないようにしてある。

ガスは(5)より導入され、ストップバルブ(6)よりガイド(4)、誘導エネルギー発生源(3)が設けられている。排気はバタフライバルブ(7)をへて(8)より拡散ポンプ、中和ポンプをへて外気へ放出されるようになつている。

特開昭56-155526(2)

特にプラズマ化により活性になつた水素ラジカルが基板中に侵入し基板内部または界面の半導体例えば珪素の不對結合手と結合して再結合中心を消滅させる効果をも求めている。

従来酸素またはその化合物を真空蒸着法により除去するためには真空蒸着装置を $10^{-7} \sim 10^{-10}$  torrにまで高真空にすることを要求されていた。しかしかかる高真空は蒸着装置が拡散ポンプで到達できる真空度を上まわつており、きわめて高額になり6千万円をこえてしまうこともまれではなかつた。

本発明はかかる高価な高真空を要求する真空蒸着装置ではなく、 $10^{-7} \sim 10^{-10}$  torrにおいて真空蒸着を行ない、さらに基板表面または真空ベルジャ内部の吸着ガスを $10^{-7} \sim 10^{-10}$  torrにした低真空において水素を金属還元雰囲気中でプラズマクリーニングを行なうことにより脱酸素化および脱吸着ガス化を実施し、ひいては $10^{-7} \sim 10^{-10}$  torrの高真空引きをした雰囲気中で真空蒸着以上の純粋金属または半導体を基板の被形成面上に形成せんとしたものである。

誘導エネルギーを加える装置(3)は1~100 MHzの高周波または1~10 GHzのマイクロ波を利用した。このエネルギー供給源は真空系(3)内ではなく外部の(4)の部分に設けてもよい。

以下のように実施した。

すなわち最初基板(1)を台(2)に設置し真空引きをして $10^{-7} \sim 10^{-10}$  torrにし、その後水素または水素とヘリウムまたはアルゴンの不活性気体で2~50%にし例えば特にAr 80%、H<sub>2</sub> 20%の混合気体として(5)より導入した。この導入に際し真空雰囲気は $10^{-7}$  torrより $10^{-7} \sim 30$  torr特に例えば $1 \sim 5$  torrの低圧になり、さらにそれらのガスはプラズマ誘導エネルギーにより化学的に活性化されラジカル状態または特性的に電離してプラズマ状態にならしめた。

かくして5分~1時間放置することにより基板表面を含むベルジャー内壁およびベルジャー内の酸素は水素と反応して水となりバルブ(7)より(8)をへて排出される。(5)よりの導入は5~50 cc/分程度で十分であつた。かかる際蒸着源(11)は必要に応じて加熱をし、その表面の酸

化物、汚物を除去した方がよかつた。

さらにこの後バルブ(7)を全開し、バルブ(6)を閉とし真空系(7)を真空引をして $10^{-7} \sim 10^{-6}$  torrにした。この後例えば下側蒸発源(4)を加熱しその源の表面の汚物を十分に除去した後シャッタ(2)を半開にしてまず(4)より第1の金属または半導体を基板(1)の下表面に蒸着被膜化をさせた。さらにシャッタ(2)を逆方向に開き源(4)より第2の金属または半導体を基板の下表面の第1の被膜の下面に密着して被着させて。かくして基板の一表面(ここでは下表面)に第1の金属または半導体とさらにそれに重ねて第2の金属または半導体を蒸着させた。

この金属または半導体は真空圧が $10^{-7} \sim 10^{-6}$  torr(蒸着時は $10^{-7} \sim 10^{-6}$  torr)であつて<sup>蒸着</sup>きわめてよく、<sup>蒸着</sup>純粋金属も<sup>蒸着</sup>蒸着できた。さらに基板表面が<sup>クリーニング</sup>クリーニングされているためか、物性化学的に<sup>活性状態</sup>活性状態にあるため蒸着の際の核またはクラスタがその粒径が<sup>小さく</sup>小さく無限にでき結果として形成された被膜が結晶性でなく無定形または半無定形(セミアモルファス)に保つことができた。

また蒸着源に關し第1の蒸発源をマグネシウム等のア

ルカリ土類(Ⅱ族)またはバリウム等のアルカリ金属(Ⅰ族)であり、さらにその上面を第2の蒸着源よりアルミニウム、チタン、タンタル等の蒸着を行なうことによりこの蒸着された基板を空气中にさらした面が酸化されそのための劣化がおきることがなく高い信頼性を得ることができた。

この実施例において蒸着源は一般に使用されているMg, Al, Ti, Ta, Cr, Ni, Au, Pt, Mo, W, 等に必ずしも限定されるものではない。また半導体もSi, Geのみではなく、これらに<sup>ドープ</sup>または<sup>ドープ</sup>P型の不純物を混入させて蒸着させてもよい。

さらに本発明は真空蒸着のみではなくクラスタ蒸着、電子ビーム蒸着等<sup>化学反応</sup>化学反応を主体とするものではなく物理的な<sup>物理現象</sup>物理現象を利用したすべてに対して適用できることはいふまでもない。

実施例2

この発明は実施例1をさらに発展させたMIS型光電変換装置を作製する例を示している。

すなわち第2図(A)において基板(1)は半導体特に珪素半導

体であり、その上面には電流を流しうる絶縁または半絶縁膜(2)が形成されているものを本実施例においては基板とした。

絶縁または半絶縁膜はトンネル電流またはフロア<sup>ワード</sup>ドレイム電流を流すものでその厚さは $2 \sim 100 \text{ \AA}$ の膜厚時に $10 \sim 20 \text{ \AA}$ の膜厚の窒化珪素を用いた。窒化珪素は $\text{Si}_3\text{N}_4$ で示される絶縁膜と $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$  ( $0 < x < 4$ ) で示される半絶縁膜とが知られている。本発明にはける特徴はこの被膜が窒化珪素等酸化物よりなるときにその上面の金属または半導体(4)と反応をして劣化特性が発生してしまうことを防ぐため非酸化物膜を用いたことにある。この窒化珪素はアンモニアをプラズマ化して半導体(4)を窒化する方法を用いても、アンモニアとシランとのプラズマCVD反応を用いた例であつてもよい。かかるきわめてうすい窒化珪素膜を表面に有する基板を第1図の基板(1)として下向けに配置した。さらにこの後この窒化珪素膜の表面をプラズマ水素によりクリーニングした後この上面に仕事関数が $4.0 \sim 0.9$  eVの金属例えば周期律表第1族または第2族の金属を実施例1に従つて蒸着した。

ルカリ土類(Ⅱ族)またはバリウム等のアルカリ金属(Ⅰ族)であり、さらにその上面を第2の蒸着源よりアルミニウム、チタン、タンタル等の蒸着を行なうことによりこの蒸着された基板を空气中にさらした面が酸化されそのための劣化がおきることがなく高い信頼性を得ることができた。

この実施例において蒸着源は一般に使用されているMg, Al, Ti, Ta, Cr, Ni, Au, Pt, Mo, W, 等に必ずしも限定されるものではない。また半導体もSi, Geのみではなく、これらに<sup>ドープ</sup>または<sup>ドープ</sup>P型の不純物を混入させて蒸着させてもよい。

さらに本発明は真空蒸着のみではなくクラスタ蒸着、電子ビーム蒸着等<sup>化学反応</sup>化学反応を主体とするものではなく物理的な<sup>物理現象</sup>物理現象を利用したすべてに対して適用できることはいふまでもない。

#### 実施例2

この発明は実施例1をさらに発展させたMIS型光電変換装置を作製する例を示している。

すなわち第2図(A)において基板(1)は半導体特に珪素半導

体的にはMgを $500 \sim 3000 \text{ \AA}$ の厚さに形成した。さらにその後この上面にAlまたはTiを第2の蒸着源(4)より $0.5 \sim 2 \mu$ の厚さに蒸着して第2の被膜(3)を形成した。

かくしてMIS型光電変換装置を作るが同時に半導体(4)に対し第2の電極を下面にオーミック接触をさせるため(4)としてAlを $1 \sim 2 \mu$ の厚さに形成した。これは第1図の被膜形成装置における第4の蒸着源(4)より実施した。

かくしてMIS型光電変換装置を作ることができる。しかしこのままでは光の照射面がないため光を第2図(A)の上面より照射するために被膜(3)をくし型にエッチングし、さらにその上面に反射防止膜を窒化珪素を約 $600 \text{ \AA}$ の厚さに形成した。かくしてこのMIS型光電変換装置は基板をP型( $3 \sim 5 \Omega \cdot \text{cm}$ )の(100)面を有する珪素半導体を用いた時開放電圧を $0.6 \text{ V}$ を得ることができた。もちろんこの半導体(4)の上表面または下表面をV型の凹凸を有する異方性エッチングを行ない、外領域まで感光領域を広げさらに光の反射防止を半導体内でのランダム反射による光電変換効率の向上をはかつてよい。かくするとその

効率18〜18%を得ることができた。

### 実施例3

この実施例は第2図(B)にその実施例が示されている。

すなわち半導体(4)の表面には第1の絶縁または半絶縁膜(4a)が、さらに下表面(裏面)には第2の絶縁または半絶縁膜(4b)が形成されている。この2つの膜は実施例1と同様に形成したがこの膜は半導体(4)の両面に同時に形成させるため工程は増すことはなく、むしろ実施例1は裏面の膜(4b)をエッチングにより除去して作るため工程が複雑になつてしまった。

さらにこの被膜を両面に有する基板を実施例1の台(1)のせてその後仕事関数が4.0eV以下の金属を実施例2と同様に被膜(4c)とし形成した。それに加えて第1図の上側の蒸着源(3)よりPtまたはAuを50〜200Åの厚さ特に約70Åの厚さを被膜(4d)として形成し、さらにその後この上面にAl、Ti、Cu、Cr、Ni等を0.5〜2μの厚さに被膜(4e)として形成して第2図(B)のたて断面図を得た。

この後光が照射される面例えば半導体(4)の下側の金属(4f)

本実施例における光電変換装置は単結晶珪素を主として示したが、ゲルマニウムまたはそれと珪素との化合物または多層物さらにアモルファスまたはセミアモルファス構造を有する半導体であつてもよい。

本発明の真空蒸着法は半導体エレクトロニクス全体に適用されるもので、光電変換装置のみではなくトランジスタ集積回路、超LSIに対しても同様に適用される。

本発明は従来MIS型半導体装置において界面準位とか半導体と絶縁体との界面のみを論じていたが、I(絶縁または半絶縁膜)が電流を流すための媒体として用いられる場合このIとM(金属または半導体が電極)との界面に発生する汚物、水、OH基、酸素等に起因する界面準位がきわめてその特性に影響を大きく与えその原理が本来よりべき仕事関数に対して0.2〜0.5eVもみかけ上小さく半導体は電極-絶縁膜界面準位の発生なつてしまつていた。これを防止することにあつた。このため例えばAl(3.7eV)はこれが水素雰囲気で蒸着した場合、4.2eV程度にみかけ上なつてしまい結果としてのMIS型光電変換装置の開放電圧は0.3Vしか出なかつたが、本発明の還元雰囲気での蒸着またはプラズマ

(4)をフォトリソエッチング法を用いてくし型にした。その際(4)は(4a)を半透明膜の厚さのため除去してしまふ必要はなかつた。

かかる場合白金または金の如き仕事関数が4.0eV以上でありこれを第2の電極とし、Mg等の4.0eV以下の第1の電極(4)とは逆極性になるため、その開放電圧は0.9Vを得ることができた。その結果 $F \cdot F = 0.7 \sim 0.8$ 、効率 $\mu = 20 \sim 24\%$ を得ることができた。

もちろん第2図(A)においてその反射面を下側とし(4)くし型電極としたり、また(B)において上側より入射せしめ(4)をくし型電極としてもよいことはいうまでもない。

もちろん第2図(A)において絶縁または半絶縁膜として窒化珪素を用いた。しかしそれを限ることなく炭化珪素を用いてもよく、またその用途によつては有機物またはSiO<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>その他の被膜であつてもよい。

本実施例において電極としては金属を主として記したが半導体特に珪素、ゲルマニウムまたはそれらに窒素、酸素が添加されかつPまたはN型の導電型を有するものであつてもよい。

クリーニングを行なうことにより3.7〜3.9eVと仕事関数がMIS構造で小さくなり結果として開放電圧を0.5〜0.6Vを得ることができるようになつた。Mgにおいても理論値の3.4eVに対し従来は3.8eV程度であつたが、これを3.4〜3.6eVと理論値に近く値づけることができた。

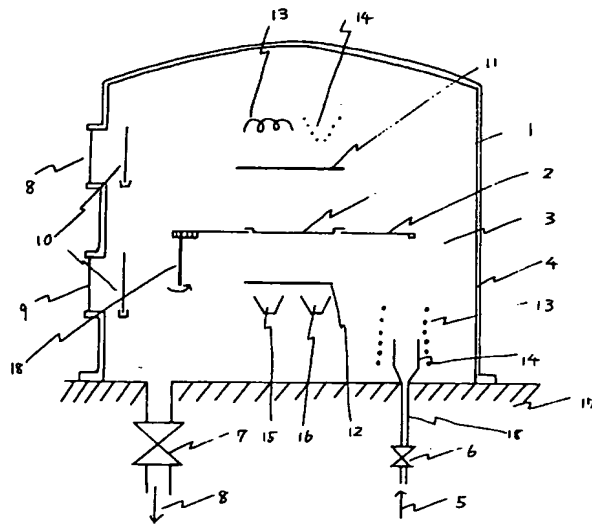
また逆に仕事関数の大きな金属例えば金に関しては理論値が4.6eVであるに対し、従来の方法の蒸着では4.1eVであり、水素プラズマクリーニングを行なうことにより4.4〜4.6eVと0.3〜0.5eVも理論値に近づけることができた。

かかる重大な効果はMIS型構造のトンネル電流を利用した半導体装置特に光電変換装置においてフォトレソンスを向上させ周波数特性を10〜100倍も向上させまた開放電圧を0.3Vより0.7〜0.9Vも第2図(A)(B)の構造で得ることができた。

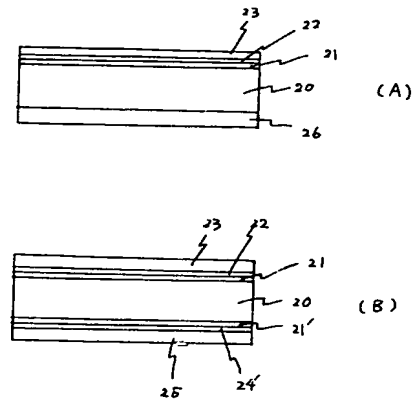
### 4.図面の簡単な説明

第1図は本発明の製造装置のたて断面図である。

第2図(A)(B)は本発明原理を利用した実施例のMIS型光電装置のたて断面図を示す。



第1図



第2図